



(19)

(11) Publication number:

09068515 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 07248726

(51) Intl. Cl.: G01N 27/409

(22) Application date: 31.08.95

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 11.03.97(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: DENSO CORP

(72) Inventor: SUGINO HIROSHI
SANO HIROMI
FUJII NAMIKI
HOTTA TAIDO
MIWA NAOTO

(74) Representative:

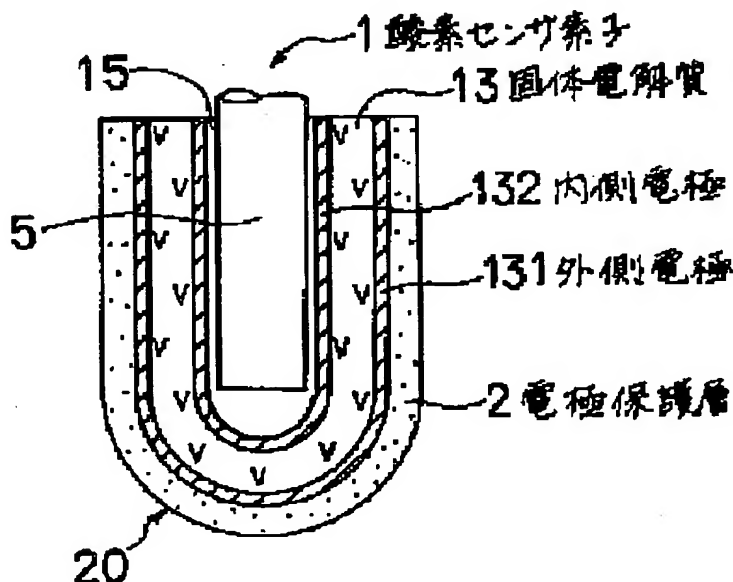
(54) OXYGEN SENSOR
ELEMENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxygen sensor element which can secure a stable sensor output only with an electrode protection layer without requiring provision of a poison-covered trap layer.

SOLUTION: An oxygen sensor element concerned is configured with a solid electrolyte 13 and a pair of electrodes 131, 132 arranged on the electrolyte 13, and has an electrode protection layer 2 enclosing at least one of the electrodes 131, 132. The electrode protection layer 2 is made of a porous substance formed by plasma fusion spray, and the surface roughness is 50 μ m or over by the ten-point mean.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-68515

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 1 N 27/409

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 27/58

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全10頁)

(21) 出願番号 特願平7-248726

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 杉野 浩

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72) 発明者 佐野 博美

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72) 発明者 藤井 並次

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

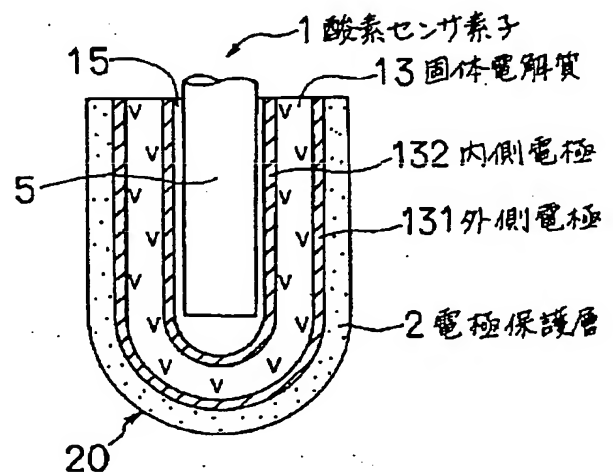
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素センサ素子

(57) 【要約】

【課題】 被毒物トラップ層を用いることなく、電極保護層のみで安定したセンサ出力を確保することのできる酸素センサ素子を提供すること。

【解決手段】 固体電解質13と該固体電解質13に配設した一対の電極131、132とよりなり、少なくとも上記電極131、132の一方を覆う電極保護層2を有してなる。上記電極保護層2はプラズマ溶射により形成された多孔質体よりなり、その表面粗度が十点平均粗さで50 μ m以上である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質と該固体電解質に配設した一対の電極とよりなり、少なくとも上記電極の一方にはその表面を覆う電極保護層を有してなる酸素センサ素子において、該電極保護層はプラズマ溶射により形成された多孔質体よりなり、その表面粗度が十点平均粗さで $50\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記電極保護層は、その気孔率が $6\sim 40\%$ であり、その平均細孔径が $0.05\sim 0.5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項 3】 固体電解質と該固体電解質に配設した一対の電極とよりなり、少なくとも上記電極の一方にはその表面を覆う電極保護層を有してなる酸素センサ素子において、上記電極保護層は第一電極保護層と第二電極保護層とから構成され、しかも上記第一電極保護層が電極上に形成され、また上記第二電極保護層が上記第一電極保護層の上に形成された構造を有し、上記第二電極保護層はその表面粗度が十点平均粗さで $50\ \mu\text{m}$ 以上であり、上記第一電極保護層は上記第二電極保護層よりも緻密であることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項 4】 請求項 3 において、上記第二電極保護層は、その気孔率が $6\sim 40\%$ であり、その平均細孔径が $0.05\sim 0.5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか一項において、上記十点平均粗さは、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする酸素センサ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、自動車用内燃機関の燃焼制御に使用される酸素センサ素子に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、自動車用内燃機関より排出される排気ガス中の酸素濃度を検出するためのガス検出器として、 ZrO_2 固体電解質を使用した、例えば、酸素濃度起電力式のガス検出器が知られており、実用化されている。上記ガス検出器としては、例えば、図 10 に示す構造の酸素濃度検出器が挙げられる。

【0003】 上記酸素濃度検出器 9 は、その先端に酸素センサ素子 90 を設けてある。上記酸素センサ素子 90 は、図 11、図 12 に示すごとく、固体電解質 13 の両面に配設した外側電極 131 と内側電極 132 と、該外側電極 131 を覆う電極保護層 8 とよりなる。また、上記酸素センサ素子 90 は有底円筒体で、その内腔 15 にはヒータ 5 が挿入されている。また、上記外側電極 131、内側電極 132 は白金より構成されている。また、上記電極保護層 8 は多孔質体よりなり、その表面 80 は多数の細孔を有する。

【0004】 上記酸素センサ素子 90 は、図 10 に示す

ごとく、ハウジング 96 によりカバーされている。また、上記酸素濃度検出器 9 は、ハウジング 96 に設けたフランジ 97 により、自動車用内燃機関の排気経路に取付けられる。上記酸素センサ素子 90 においてセンサ出力は、排気ガスが上記電極保護層 8 の細孔を通過して外側電極 131 に到達することにより、該外側電極 131 及び上記内側電極 132 との間において、生じる。

【0005】 ところで、上記排気ガス中には、未燃焼ガス成分と残存酸素とが含まれており、両者を外側電極 131 を構成する白金の触媒作用により反応させ、平衡状態とすることにより、シャープな特性を有するセンサ出力を得ることができる。従って、上記反応を促進することにより、酸素センサ素子 90 の応答性を向上させることができる。

【0006】 そして、上記反応の促進には、外側電極 131 に到達する排気ガスの流量を適当に制限することが重要である。上記流量を制限するためには、上記電極保護層 8 が、気孔率が低く、平均細孔径が小さい緻密な層であることが必要である。

【0007】 上述のごとき緻密な電極保護層 8 は、一般にプラズマ溶射という方法によって形成することができる。上記プラズマ溶射により形成された電極保護層 8 は適度に多孔質であるため、白金よりなる外側電極 131 との密着性がよい。さらに、上記プラズマ溶射は、電極保護層 8 における細孔の分布状態、形成する電極保護層 8 の厚みの制御が容易であるという点においても優れている。

【0008】 しかしながら、図 12 に示すごとく、この様な電極保護層 8 は上述の効果を有する反面、ある種の実用条件下において、その表面 80 全体が排気ガスに由来する被毒物 79 により被覆され、排気ガスの外側電極 131 への拡散が妨げられるおそれがある。この結果、酸素センサ素子 90 のセンサ出力の低下、応答性の低下といった種々の問題が生じる。なお、上記被毒物 79 は、P、Ca、Zn、Si 等のオイル成分、及び K、Na、Pb 等のガソリン混合成分からなる微細な粒子や膜状のガラス質等よりなる。

【0009】 更に、近年、内燃機関の燃費向上やその性能向上に伴い、ガス検出器が、より高温雰囲気において使用される機会が増大すると共に、上記排気ガス中の被毒物の量も増大している。

【0010】 高温雰囲気において、上記表面に付着した被毒物は、互いに化学反応を起こしたり、あるいは熔融を起こすおそれがある。化学反応を起こし、熔融した上記被毒物は、その後のガス検出器の周囲温度が低下することにより、通気性のない緻密なガラス状付着被膜を電極保護層の表面に形成するおそれがある。この場合には、上記ガラス状付着被膜により、排気ガスの電極への到達が大きく妨げられ、通常のセンサ出力が得られなくなる。

【0011】これらの酸素センサ素子においては、時間の経過と共にそのセンサ出力が変化するおそれがあり、従って自動車用内燃機関の正確な空燃比測定を行うことができない。以上により、上記酸素センサ素子の耐久性は、あまり高くないといえる。

【0012】上記問題を解決するために、被毒物トラップ層を酸素センサ素子に設け、電極保護層における目詰まりを防止する改良が提案されている。即ち、酸素センサ素子における電極保護層の表面に、アルミナ等により一定の細孔径、厚み、気孔率を有する被毒物トラップ層を形成する方法が提案されている（特開平6-174683号）。

【0013】上記酸素センサ素子は、上記被毒物トラップ層において被毒物を捕獲することができる。このため、電極保護層における目詰まりが生じない。また、上記被毒物トラップ層を、平均細孔径の大きな多孔質体となし、その厚みを厚くすることにより、上記被毒物トラップ層の表面でのガラス状付着被膜の形成を防止することができる。更に、上記被毒物トラップ層における排気ガスの導通を確実に確保することができる。従って、上記被毒物トラップ層は、酸素センサ素子の耐久性を大幅に向上させる効果がある。

【0014】なお、上述のごとき被毒物トラップ層は、例えば下記の方法にて形成することができる。耐熱性の粒子に、無機バインダ、分散剤及び水とを混合してスラリーを作成し、上記スラリーを上記電極保護層の表面に、ディッピング又はスプレーにより付着させる。その後、上記スラリーを500～900℃で焼き付けることにより被毒物トラップ層を形成することができる。

【0015】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記被毒物トラップ層は、多数の粒子を無機バインダを用いて結合することにより構成されている。このため、粒子間の結合は弱い。従って、上記被毒物トラップ層を有する酸素センサ素子を、高温雰囲気等の激しい使用条件の下で長時間使用する場合には、上記被毒物トラップ層が剥離し、上記電極保護層を露出させてしまう。この場合、電極保護層の目詰まりが生じ、酸素センサ素子における通常のセンサ出力が得られなくなるおそれがある。

【0016】また、上記被毒物トラップ層は非常にガラスである。このため、ガス拡散抑制機能（前述した、『電極に到達する排気ガスの流量を適当に制限すること』）は電極保護層のみが負うこととなる。このため、上記酸素センサ素子では、電極の表面に電極保護層を、更に電極保護層の表面に被毒物トラップ層を設けてある。このため、製造コストが高くなるという問題もある。

【0017】本発明は、かかる問題点に鑑み、被毒物トラップ層を用いることなく、電極保護層のみで安定したセンサ出力を確保することのできる酸素センサ素子を提

供しようとするものである。

【0018】

【課題の解決手段】本発明は、固体電解質と該固体電解質に配設した一対の電極とよりなり、少なくとも上記電極の一方はその表面を覆う電極保護層を有してなる酸素センサ素子において、該電極保護層はプラズマ溶射により形成された多孔質体よりなり、その表面粗度が十点平均粗さで50μm以上であることを特徴とする酸素センサ素子にある。

【0019】まず、本発明における作用につき以下に説明する。上記電極保護層の表面は、上記特定の範囲内の表面粗度を有し、多数の凹部及び凸部を有する、凹凸面である（後述の図2参照）。また、上記電極保護層は多孔質体であり、その表面に多数の細孔を有する。

【0020】これにより、上記電極保護層の表面に被毒物が付着した場合においても、凸部と凹部とによって付着した被毒物が分断され、両者の間の中間部に被毒物が付着することは殆どない。それ故、上記被毒物が上記電極保護層の表面全体を覆うことを防止できる。

【0021】また、上記電極保護層の分断された被毒物の中間部における細孔が排気ガスの通気経路となり、外側電極へ排気ガスを導くことができる。従って、本発明によれば、被毒物トラップ層を用いることなく、電極保護層のみで、安定したセンサ出力を確保することのできる酸素センサ素子を提供することができる。

【0022】なお、上記電極保護層の表面粗度は十点平均粗さにより規定されている。上記十点平均粗さとは、基準長さにおける平均の表面位置と平行で、断面曲線を横切らない任意の曲線を仮定する。この曲線と凸部の頂点との長さa（高いほうから5番目までの凸部について測定する）、この線と凹部の最深部の点との長さb（深いほうから5番目までの凹部について測定する）を測定する。これにより得られた5つのaの平均値より、5つのbの平均値を差し引いた値が十点平均粗さである（JIS規格のJIS B 0601-1982に準拠）。なお、上記断面曲線とは、電極保護層における凹凸面の輪郭を示している。

【0023】上記表面粗度が十点平均粗さで50μm未満である場合には、表面における凸部と凹部との間が充填され、電極保護層の表面全体が被毒物が被覆し、電極保護層における排気ガスの通過が阻害されるおそれがある。この問題は、特に使用時間が長くなった場合に顕著である（使用時間が比較的短い場合には、被毒物の付着量が少なく、電極保護層の表面全体が被覆されないこともある。）。更に、上記十点平均粗さの下限は、より好ましくは、80μm以上である。一方、上記表面粗度が十点平均粗さで200μmを越えた場合には、実質的に、製造が困難となるおそれがある。

【0024】また、上記表面において、凸部は測定長さ1mmに対し5個以上存在することが好ましい。上記凸

部の数が5個未満である場合には、被毒物により覆われていない部分（例えば、図3に示す中間部25等）が少なく、センサ出力を得るに十分な排気ガスが通過できないおそれがある。この場合には、酸素センサ素子の応答速度やセンサ出力の大きさに悪影響を及ぼすおそれがある。

【0025】次に、上記電極保護層は、粒子をプラズマ溶射することにより形成する。上記プラズマ溶射により形成された電極保護層は電極との密着性がよい。更に、細孔分布や形成する電極保護層の厚みを容易に制御することができる。このため、要求される各種の条件（表面粗度、厚み、気孔率）を満たす電極保護層を形成するのに非常に優れた方法である。

【0026】例えば、上記プラズマ溶射において、溶射する粒子の粒径を変えることにより、電極保護層の表面粗度を調整することができる。例えば、粒径の大きい粒子を用いることで表面粗度をより大きくすることができる。

【0027】また、溶射条件を調整することでも表面粗度を調整できる。即ち、上記プラズマ溶射とは、例えば、プラズマガン内の電極間にアークを発生させ、その後方からガスを供給し、高温、高速のプラズマジェットを発生させる。このプラズマジェットのフレーム中に溶射させる粉末を投入し、熔融させる。熔融した粉末を母材に衝突させ、付着させることにより、母材の表面に皮膜を形成させるものである。この時、例えば、粉末の供給に故意に脈動を加える、溶射ガンを故意に振動させる、更に溶射ガンの移動速度を変えること等により、表面粗度を調整することもできる。

【0028】また、上記溶射する粒子を2種類用いることもできる。即ち、一方の粒子よりも他方の粒子を融点の異なる粒子（例えば、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルに対しては ZrO_2 等）とする。これにより、熔融した粒子を媒介として、半熔融の粒子が互いに不均一に付着することができる。この方法においても、上記表面粗度を調整することができる。

【0029】なお、上記プラズマ溶射により溶射する粒子は、 $MgO_2 \cdot Al_2O_3$ スピネルの他、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CaO ムライト等のグループより選ばれた1種類以上の耐熱粒子からなることが好ましい。これらの粒子は、高温での使用において変化することがなく、安定した電極保護層を形成することができる。

【0030】次に、上記電極保護層の厚みは、 $80 \sim 500 \mu m$ であることが好ましい。上記厚みが $80 \mu m$ 未満である場合には、電極保護層の最も薄い部分が $30 \mu m$ 未満となり、電極保護層としての効果を十分発揮することができないおそれがある。

【0031】一方、 $500 \mu m$ より厚い場合には、電極保護層が厚すぎるため、排気ガスの拡散時間（電極保護層を排気ガスが通過するに要する時間）が長くなり、酸

素センサ素子の応答速度や出力に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0032】次に、上記電極保護層は、その気孔率が $6 \sim 40\%$ であることが好ましい。上記気孔率が 6% 未満である場合には、電極保護層の表面に多数形成されている細孔より連続性が失われ、排気ガスが電極に達することができず、センサ出力が得られなくなるおそれがある。

【0033】一方、 40% を越える場合には、電極保護層が多孔質すぎるため、排気ガスの流量を抑制すること（ガス拡散抑制機能）ができなくなるおそれがある。また、電極保護層と電極との付着力が弱くなり、酸素センサ素子の使用中に電極保護層が剥離するおそれがある。

【0034】次に、上記電極保護層の平均細孔径は、 $0.05 \sim 0.5 \mu m$ であることが好ましい。上記平均細孔径が $0.05 \mu m$ 未満では、電極保護層が緻密過ぎるため、十分な量の排気ガスが電極に到達することができず、酸素センサ素子の応答速度や出力に悪影響を及ぼすおそれがある。特にこの問題は電極保護層が厚くなった場合に顕著となる。また、 $0.5 \mu m$ を越える場合には、上記電極保護層が多孔質すぎるため、排気ガスの流量を抑制すること（ガス拡散抑制機能）ができなくなるおそれがある。更に、特に粒径の細かい被毒物が電極保護層を素通りし、電極に付着するおそれがある。

【0035】次に、本発明にかかる他の酸素センサ素子について説明する。上記酸素センサ素子は、固体電解質と該固体電解質に配設した一対の電極とよりなり、少なくとも上記電極の一方にはその表面を覆う電極保護層を有してなる酸素センサ素子において、上記電極保護層は第一電極保護層と第二電極保護層とから構成され、しかも上記第一電極保護層が電極上に形成され、また上記第二電極保護層が上記第一電極保護層の上に形成された構造を有し、上記第二電極保護層はその表面粗度が十点平均粗さで $50 \mu m$ 以上であり、上記第一電極保護層は上記第二電極保護層よりも緻密であることを特徴とする酸素センサ素子である。

【0036】上記第二電極保護層の表面粗度が、上記特定範囲内にることにより、その表面に被毒物が付着した場合、凸部と凹部との間で付着物が分断され、上記凸部と凹部との中間部において被毒物が付着することが殆どない部分が形成される（後述の図5参照）。従って、上記被毒物が上記第二電極保護層の表面全体を覆うことを防止できる。

【0037】通常、電極保護層が特にポーラスである場合には、被毒物が電極保護層を素通りし、電極を劣化させることがある。また、電極保護層と電極との付着力が弱くなり、該電極保護層が剥離することがある。しかし、第一電極保護層が、上記第二電極保護層よりも緻密であるため、第二電極保護層を素通りした被毒物は、第一電極保護層においてトラップされる。このため、被毒

物による電極の劣化は殆ど生じない。

【0038】また、第一電極保護層は緻密であるため、電極と第一電極保護層との付着力は、該第一電極保護層の剥離が生じない程度に強い。更に、第二電極保護層と第一電極保護層との間の付着力は、両者が共にプラズマ溶射により形成されているため、両者の間には機械的噛み合いによる強い付着力が生じる。このため、第二電極保護層の剥離が生じることもない。

【0039】また、比較的緻密な第一電極保護層にガス拡散抑制機能を持たせることで、第二電極保護層は、付着物分断機能を発揮するに必要な膜厚のみとすることができる。このため、上記第二電極保護層の厚みを薄くすることができる。

【0040】上記第二電極保護層は、上記一層よりなる電極保護層に記した理由と同様の理由により、その表面粗度が十点平均粗さで $50\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。その他、凹凸面における凸部の数は測定長さ 1mm 当たり5以上であることが好ましい。上記電極保護層の膜厚は $80\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0041】また、上記第二電極保護層は、付着物分断機能を優先することができるため、その効果をより発揮するため、その平均細孔径は $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、上記第二電極保護層の気孔率も同様に $10\sim 40\%$ であることが好ましい。

【0042】次に、上記第一電極保護層の平均細孔径は $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ であることが好ましい。上記平均細孔径が $0.05\mu\text{m}$ 未満である場合には、第一電極保護層が緻密すぎるため、十分な量の排気ガスが電極に到達することができず、酸素センサ素子の応答性や出力に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0043】一方、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい場合には、第二電極保護層が特にポーラスな場合、第一電極保護層の膜厚が薄いときには、第二電極保護層を素通りしてきた被毒物を捕獲することができず、電極を劣化させるおそれがある。また、第一電極保護層がポーラスとなり、ガス拡散抑制機能が低下し、電極保護層全体の膜厚を薄くする効果が発揮されないおそれがある。

【0044】また、上記第一電極保護層の気孔率は $6\sim 20\%$ であることが好ましい。上記気孔率が 6% 未満である場合には、細孔の連続性が失われ、排気ガスが電極に達することができず、センサ出力が得られなくなるおそれがある。一方、上記気孔率が 20% より大きい場合には、第一電極保護層がポーラスとなり、ガス拡散抑制機能が低下して、電極保護層全体の膜厚を薄くするという効果が発揮されないおそれがある。また、上記第二電極保護層がポーラスでかつ第一電極の膜厚が薄いとき、第二電極保護層を通過した被毒物を捕獲することができず、電極を劣化させるおそれがある。

【0045】また、上記第一電極保護層の厚みは $30\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましい。上記厚みが $30\mu\text{m}$

未満である場合には、第二電極保護層がポーラスな場合、電極保護層としての効果を発揮することができないおそれがある。一方、上記厚みが $200\mu\text{m}$ より大きい場合には、緻密な第一電極保護層が厚くなりすぎて、ガス拡散を妨げるおそれがある。

【0046】また、上記第一電極保護層は、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの他、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CaO ムライト等のグループより選ばれる一種以上の耐熱粒子からなることが好ましい。これらの粒子には、高温での使用において変化することがなく、よって安定した第一電極保護層を形成することができる。

【0047】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる酸素センサ素子につき、図1～図3を用いて説明する。図1に示すごとく、本例の酸素センサ素子1は、固体電解質13と該固体電解質13に配設した外側電極131と内側電極132とよりなり、上記外側電極131を覆う電極保護層2を有してなる。

【0048】図2に示すごとく、上記電極保護層2は、平均粒径 $50\mu\text{m}$ の $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルをプラズマ溶射することにより形成された多孔質体よりなり、その表面粗度が十点平均粗さで $100\mu\text{m}$ である。また、上記電極保護層2は、その表面20に多数の細孔が存在する。また、その気孔率が 15% であり、その平均細孔径が $0.15\mu\text{m}$ である。また、その膜厚は $200\mu\text{m}$ である。なお、同図において符号5はヒータである(図10参照)。

【0049】次に、本例における作用効果につき説明する。上記電極保護層2の表面20は、上記特定の表面粗度を有し、図2に示すごとく、多数の凹部24及び凸部23を有する、凹凸面である。これにより、図3に示すごとく、上記電極保護層2の表面20に被毒物79が付着した場合においても、凸部23と凹部24とによって付着した被毒物79が分断され、両者の間の中間部25に被毒物79が付着することは殆どない。

【0050】それ故、上記被毒物79が上記電極保護層2の表面20の全体を覆うことを防止できる。また、上記電極保護層2の中間部25に存在する細孔が排気ガスの通気経路となり、外側電極131へ排気ガスを導くことができる。

【0051】従って、本例によれば、被毒物トラップ層を設けることなく、電極保護層のみで安定したセンサ出力を確保することのできる酸素センサ素子を提供することができる。

【0052】実施形態例2

本例は、表1に示すごとく、酸素センサ素子の被毒耐久性及び初期応答性について測定するものである。まず、上記測定に使用した各試料1～21は、実施形態例1と

同様の酸素センサ素子である。ただし、各試料は、電極保護層の表面粗度、平均細孔径、気孔率、厚みがそれぞれ異なる。

【0053】上記被毒耐久性は、加速被毒耐久試験の前後における各試料1～21の応答性変化率により判定した。即ち、上記変化率が5%未満である試料を◎、5%以上10%未満の試料を○、10%以上20%未満の試料を△、20%以上の試料を×とし、結果を表1に記した。

【0054】次に、上記加速被毒耐久試験について説明する。上記各試料1～21を酸素濃度検出器（図10参照）に組付け、燃料噴射装置付き2000cc直列4気筒エンジンの排気経路に装置した。次いで、上記エンジンをアイドリング30分の後、回転数4000rpmにて30分駆動させるという条件を連続的に繰返した。なお、この時の排気ガスの温度は500～700℃であった。また、エンジン駆動に使用した燃料は、無鉛ガソリンに対し、エンジンオイルと洗浄剤とを合わせて5重量%添加したものであった。なお、上記試験の継続時間は100時間である。

【0055】上記応答性変化率の測定方法について説明する。上記各試料1～21を取付けた上記酸素濃度検出器を、それぞれ燃料噴射装置付き2000cc直列6気

筒エンジンの排気経路に装置した。燃料として無鉛ガソリンを用い、該エンジンを回転数1100rpmにて駆動させて行った。

【0056】この状態において、ガス応答時間、即ち空気過剰率 $\lambda=0.9\sim 1.1$ への切り替え時において、上記各試料1～21の出力が0.6V～0.3Vへと変化するまでの時間について測定した。そして、上記応答性の測定を上述の加速被毒耐久試験の前後に行った。試験前における応答時間 t_1 、試験後における応答時間 t_2 とし、 $\{(t_2 - t_1) / t_1\} \times 100$ により得られた値を応答性変化率とした。

【0057】また、初期応答性は、応答性の測定結果が150ms未満の場合を○、150～200msの場合を△、200msの場合を×とし、結果を表1に記した。

【0058】表1に示すごとく、電極保護層の表面粗度が50～200 μm 、厚みが80～500 μm 、平均細孔径が0.05～0.40 μm 、気孔率が6～40%の範囲にある場合には、被毒耐久性に優れ、初期応答性に優れる酸素センサ素子となることが分かった。

【0059】

【表1】

(表 1)

No.	表面粗度 (μm)	平均細孔径 (μm)	気孔率 (%)	厚さ (μm)	被 毒 耐久性	初 期 応答性
1	20	0.04	5	50	×	△
2	40	0.05	6	60	×	○
3	50	0.05	6	80	○	○
4	50	0.06	6	80	○	○
5	50	0.08	7	80	○	○
6	50	0.08	7	100	○	○
7	50	0.10	10	100	○	○
8	80	0.10	10	150	◎	○
9	80	0.10	12	150	◎	○
10	80	0.12	12	200	◎	○
11	80	0.15	15	200	◎	○
12	100	0.15	15	150	◎	○
13	100	0.15	15	200	◎	○
14	100	0.20	20	200	◎	○
15	120	0.15	15	200	◎	○
16	120	0.20	20	150	◎	○
17	120	0.20	20	200	◎	○
18	150	0.30	30	200	◎	○
19	150	0.30	30	300	◎	○
20	200	0.40	40	400	◎	○
21	200	0.50	40	500	◎	○

【0060】実施形態例 3

本例は、図 4～図 7 に示すごとく、二層構造の電極保護層を有する酸素センサ素子に関するものである。図 4、図 5 に示すごとく、本例の酸素センサ素子 19 における電極保護層 3 は第一電極保護層 31 と第二電極保護層 32 とよりなる二層構造を有する。上記第二電極保護層 32 の表面 30 は、凹凸面であり、凹部 34 と凸部 33 とが交互に形成されている。

【0061】なお、上記第一電極保護層 31 及び第二電極保護層 32 の十点平均粗さによる表面粗度、平均細孔径、気孔率、厚さの値は表 2 に示す。その他は、実施形態例 1 と同様である。

【0062】本例の酸素センサ素子 19 においては、図 6 に示すごとく、第二電極保護層 32 は、その表面 30 が上記特定の表面粗度を有し、多数の凸部 33 と凹部 34 とを有する。これにより、表面 30 に被毒物 79 が付着した場合においても、該付着物 79 を上記凸部 33 及び凹部 34 が分断する。このため、上記凸部 33 と凹部 34 との間の中間部 35 に被毒物 79 が付着することはない。従って、上記被毒物 79 が上記第二電極保護層 3

2 の表面 30 の全体を覆うことが防止できる。

【0063】そして、上記第一電極保護層 31 は第二電極保護層 32 よりも平均細孔径及び気孔率が小さい、即ち緻密である。特に粒径の小さい被毒物は第二電極保護層 32 を素通りするおそれがあるが、本例においては、第一電極保護層 31 にて、上記被毒物をトラップすることができる。

【0064】なお、上記第一電極保護層 31 と第二電極保護層 32 とは、共にプラズマ溶射により形成されているため、機械的噛み合いにより強固に結合している。その他は実施形態例 1 と同様の作用効果を有する。

【0065】次に、本例の酸素センサ素子の被毒耐久性について、従来例に示した酸素センサ素子（図 11、図 12 参照）と比較説明する。本例にかかる酸素センサ素子 19 及び従来例にかかる酸素センサ素子 90 とを準備する。上記従来例にかかる酸素センサ素子は、表面粗度の小さい（ $30\mu\text{m}$ ）電極保護層を有している。そして、両酸素センサ素子の加速度被毒耐久試験の前後における応答性変化率を、実施形態例 2 と同様の方法にて、測定した。その結果を図 7 に示す。

【0066】同図によれば、本発明にかかる酸素センサ素子は、上記耐久試験の継続時間が200時間に達しても応答性変化率が変化しない。しかしながら、従来例にかかる酸素センサ素子は耐久試験の開始直後よりー
(表2)

	表面粗度 (μm)	平均細孔径 (μm)	気孔率 (%)	厚さ (μm)
第一電極保護層	—	0.08	8	50
第二電極保護層	100	0.30	30	150

【0068】実施形態例4

本例は、図8、図9に示すごとく、本発明にかかる電極保護層を有する各種の酸素センサ素子である。まず、図8は積層型の酸素センサ素子3である。上記酸素センサ素子3は、固体電解質33の両面に内側電極332及び外側電極331が設けてあり、該外側電極331を覆う電極保護層4を有してなる。また、上記固体電解質33の下方には大気導入用ダクト451を形成するための形成板45が配設されている。更に、上記形成板45の下
30 方には、発熱体461を内蔵したヒータ部46が設けてある。

【0069】次に、図9は限界電流式の酸素センサ素子18である。上記酸素センサ素子18においては、有底円筒体の固体電解質13の両面に配設した内側電極132、外側電極133と、該外側電極133を覆う電極保護層2を有してなる。また、上記外側電極133は固体電解質13の表面に、帯状に設けてある。その他は、実施形態例1と同様である。また、上記酸素センサ素子3、18においても、実施形態例1と同様の作用効果を
30 有する。

【0070】

【発明の効果】上記のごとく、本発明によれば、被毒物トラップ層を用いることなく、電極保護層のみで安定したセンサ出力を確保することのできる酸素センサ素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、酸素センサ素子の断面説明図。

【図2】実施形態例1における、酸素センサ素子の電極保護層の断面図。
40

貫して応答性変化率が上昇し続け、センサ出力が時間と共に変化することが分かった。

【0067】

【表2】

【図3】実施形態例1における、酸素センサ素子の被毒物の付着した電極保護層の断面図。

【図4】実施形態例3における、酸素センサ素子の断面説明図。

【図5】実施形態例3における、酸素センサ素子の電極保護層の断面図。

【図6】実施形態例3における、酸素センサ素子の被毒物の付着した電極保護層の断面図。

【図7】実施形態例3における、酸素センサ素子の応答性変化率と被毒耐久試験の継続時間との関係を示す線図。

【図8】実施形態例4における、酸素センサ素子の断面説明図。

【図9】実施形態例4における、他の酸素センサ素子の断面説明図。

【図10】従来例における、酸素濃度検出器の一部切欠断面図。

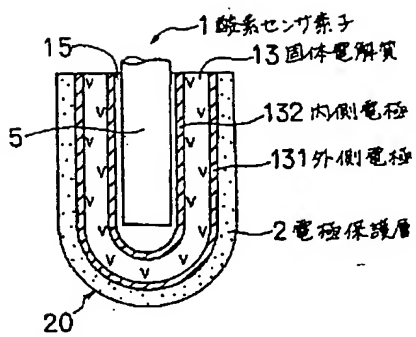
【図11】従来例における、酸素センサ素子の断面説明図。

【図12】従来例における、酸素センサ素子の被毒物の付着した電極保護層の断面図。

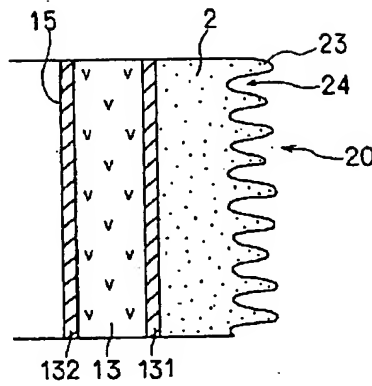
【符号の説明】

1, 18, 19, 3... 酸素センサ素子,
13, 33... 固体電解質,
131, 331... 外側電極,
132, 332... 内側電極,
2, 4... 電極保護層,
31... 第一電極保護層,
32... 第二電極保護層,

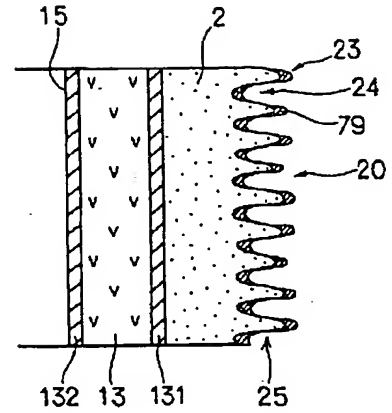
【図1】



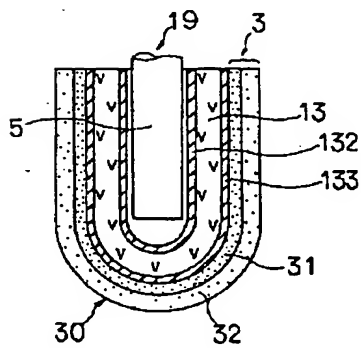
【図2】



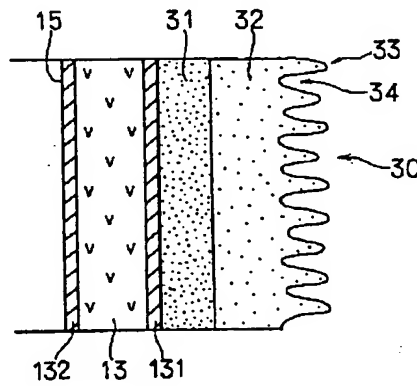
【図3】



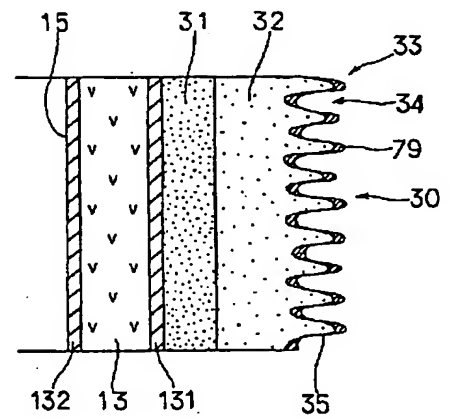
【図4】



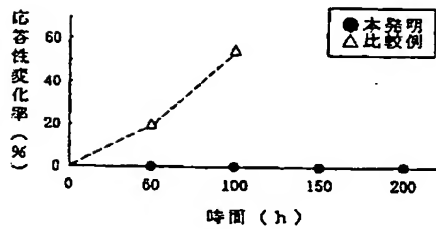
【図5】



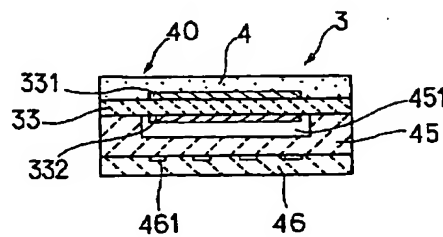
【図6】



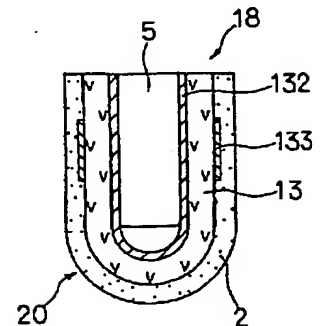
【図7】



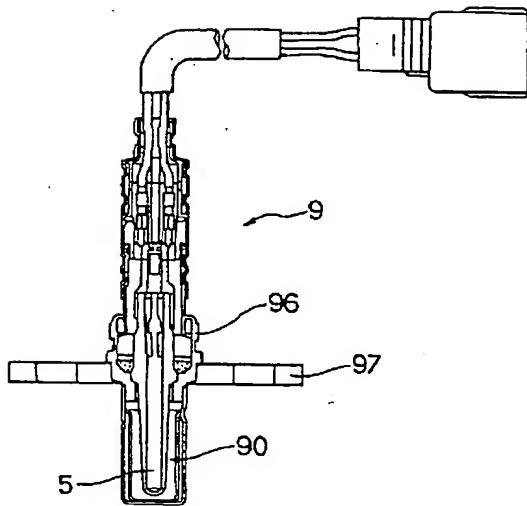
【図8】



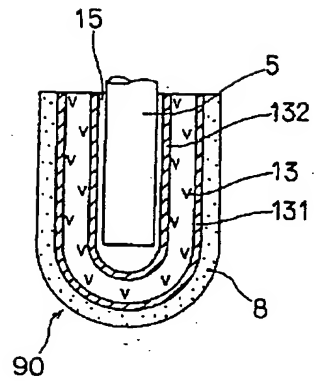
【図9】



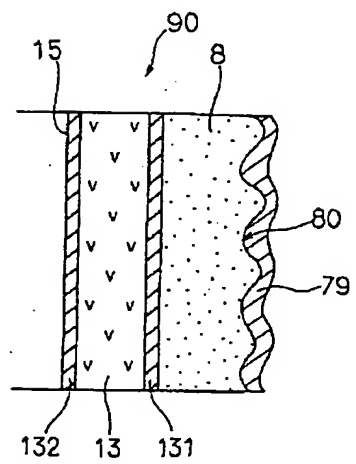
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 堀田 泰道
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72)発明者 三輪 直人
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内